

L9 ANSWER 1 OF 2 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 1985:409089 CAPLUS
 DN 103:9089
 TI Electrode-membrane unit for hydrogen/bromine cells
 IN Hoehne, Karl; Starbeck, Gerd
 PA Siemens A.-G. , Fed. Rep. Ger.
 SO Ger. Offen., 9 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC ICM H01M004-88
 ICS H01M004-94; H01M008-22
 CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)
 Section cross-reference(s): 38, 72
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 3334330	A1	19850404	DE 1983-3334330	19830922 <--
PRAI	DE 1983-3334330		19830922		
AB	The title unit comprises catalyst (Pt-coated C) and a cation-exchange membrane of perfluorosulfonated PTFE. The pulverized catalyst material is suspended in a soln. of PVC [9002-86-2] in an org. water-miscible solvent (THF), PVC portion being 5-15 wt.% (related to the catalyst), and the suspension is introduced on the surface of the water-soaked membrane. Thus, 0.25 g Pt-coated C was stirred with 0.7 mL 3.6% soln. of PVC in THF, and the mass was coated on Nafion [31175-20-9] which was pretreated by boiling in water. By using this electrode-membrane unit in a fuel cell at 180 mA/cm ² , the cell voltage was apprx.150 mV higher than that of a cell with an electrode-membrane unit prepd. by using untreated dry membrane and DMF. The unit of the invention showed a considerable increase in the catalytic activity of the H anode and also in the cycle performance.				
ST	anode hydrogen bromine fuel cell				
IT	Anodes				
	(fuel-cell, catalytic, hydrogen platinum, on Nafion)				
IT	9002-86-2		31175-20-9		
	RL: USES (Uses)				
	(anodes contg., hydrogen platinum catalytic, fuel-cell)				
IT	7440-06-4,	uses and miscellaneous			
	RL: USES (Uses)				
	(anodes, hydrogen catalytic, fuel-cell, on Nafion)				
IT	1333-74-0,	uses and miscellaneous			
	RL: USES (Uses)				
	(anodes, platinum catalytic, fuel-cell, on Nafion)				
RN	9002-86-2				
RN	31175-20-9				
RN	7440-06-4				
RN	1333-74-0				

L9 ANSWER 2 OF 2 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT
 AN 1985-087992 [15] WPIDS
 DNN N1985-065807 DNC C1985-038247
 TI Electrode membrane unit prodn. for hydrogen-bromine cell - by coating moist per fluoro-sulphonated PTFE membrane with catalyst suspension in PVC soln..
 DC A85 L03 X16
 IN HOHNE, K; STARBECK, G
 PA (SIEI) SIEMENS AG
 CYC 1
 PI DE 3334330 A 19850404 (198515)* 9p <--
 ADT DE 3334330 A DE 1983-3334330 19830922
 PRAI DE 1983-3334330 19830922

IC H01M004-88; H01M008-22

AB DE 3334330 A UPAB: 19930925

In the prodn. of an electrode membrane unit for H₂/Br₂ cells, consisting of catalyst (I) and a cation exchange membrane of perfluorosulphonated PTFE (II), (I) powder is suspended in a soln. of 5-15 wt.% PVC (w.r.t. (I)) in an organic, water-miscible solvent, and applied to the surface of the water-moistened membrane.

The solvent is THF and the soln. contains 1-5 wt.% PVC. (I) is Pt on charcoal.

USE/ADVANTAGE - The unit has a firm bond between the (I) layer and the membrane, preventing flaking off during operation of the cell. The cells are useful as storage and fuel cells.

1/1

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A04-E02B; A08-S02; A10-E12; A12-E06; A12-M04; L03-E01A; L03-E01B
EPI: X16-C; X16-E06; X16-F02

=>

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3334330 A1

⑤ Int. Cl. 3:
H 01 M 4/88
H 01 M 4/94
H 01 M 8/22

⑦ Aktenzeichen: P 33 94 330.8
⑧ Anmeldetag: 22. 9. 83
⑨ Offenlegungstag: 4. 4. 85

DE 3334330 A1

⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

⑦2 Erfinder:
Höhne, Karl, Dr., 8520 Erlangen, DE; Starbeck, Gerd,
8500 Nürnberg, DE

Erfindungsbereich

⑥4 Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Membran-Einheit für Wasserstoff/Brom-Zellen

Elektroden-Membran-Einheiten für Wasserstoff/Brom-Zellen, welche aus Katalysatormaterial und einer Kationenaustauschermembran aus perfluorsulfoniertem Polytetrafluorethylen bestehen, weisen dann eine feste Bindung zwischen der Katalysatorschicht und der Membran auf, wenn zu ihrer Herstellung pulverförmiges Katalysatormaterial in einer Lösung von Polyvinylchlorid in einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel suspendiert wird, wobei der Anteil an Polyvinylchlorid zwischen 5 und 15 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Katalysatormaterial, und dann die Suspension auf die Oberfläche der mit Wasser durchfeuchteten Membran aufgebracht wird.

DE 3334330 A1

3334330

-7-

VPA 83 P3312 DE

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Membran-Einheit für Wasserstoff/Brom-Zellen, bestehend aus
5 Katalysatormaterial und einer Kationenaustauschermembran aus perfluorosulfonyliertem Polytetrafluoräthylen, dadurch gekennzeichnet, daß pulverförmiges Katalysatormaterial in einer Lösung von Polyvinylchlorid in einem organischen, mit Wasser misch-
10 baren Lösungsmittel suspendiert wird, wobei der Anteil an Polyvinylchlorid zwischen 5 und 15 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Katalysatormaterial, und daß die Suspension auf die Oberfläche der mit Wasser durchfeuchteten Membran aufgebracht wird.
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Tetrahydrofuran verwendet wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Lösung an Polyvinylchlorid zwischen 1 und 5 Gew.-% beträgt.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormaterial mit Platin belegte Kohle ist.

2-

3334330

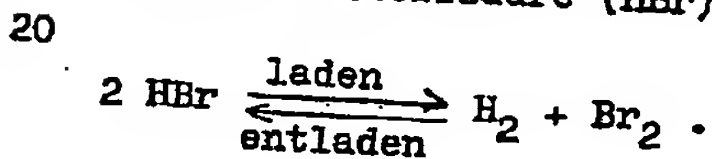
SIEMENS AKTIENGESellschaft
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 83 P3312 DE

5 Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Membran-
Einheit für Wasserstoff/Brom-Zellen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
einer Elektroden-Membran-Einheit für Wasserstoff/Brom-
10 Zellen, bestehend aus Katalysatormaterial und einer
Kationenaustauschermembran aus perfluorosulfo-
niertem Polytetrafluoräthylen.

Wasserstoff/Brom-Zellen (H_2/Br_2 -Zellen) sind ein
15 relativ neuer Zelltyp zur Speicherung von elektrischer
Energie (siehe: "J. Electrochem. Soc." Vol. 127 (1980),
Seiten 549 bis 555). Bei diesem Zelltyp wird zur Spei-
cherung der elektrischen Energie die Elektrolyse von
Bromwasserstoffsäure (HBr) herangezogen:



Dabei werden bei der Elektrolyse Wasserstoff (H_2) und
Brom (Br_2) erzeugt, die getrennt gespeichert und - bei
25 Bedarf - zur Gewinnung von elektrischer Energie wieder
zu Bromwasserstoffsäure umgesetzt werden, und zwar in
einer Brennstoffzellenreaktion (siehe beispielsweise:
"Energy" Vol. 4 (1979), Seiten 61 bis 66). Der Vorteil
des Wasserstoff/Brom-Systems, insbesondere im Vergleich
30 mit dem entsprechenden System Wasserstoff/Sauerstoff,
liegt dabei in der hohen Reversibilität der Brom-
Elektrode.

Bh 2 Koe / 20.9.1983

.3.

3334330

-2-

VPA 83 P3312 DE

Wasserstoff/Brom-Zellen haben im allgemeinen folgenden Aufbau. Auf den beiden Seiten einer Trennmembran ist jeweils eine Elektrode, d.h. die Wasserstoff- bzw. die Brom-Elektrode, angeordnet, wobei das Katalysator-
5 material, insbesondere auf der Wasserstoffseite, an die Membran gebunden sein kann. Als Membran, die gegen Brom und Bromwasserstoffsäure beständig sein muß, wird dabei meistens eine Kationenaustauschermembran aus perfluorosulfonyliertem Polytetrafluoräthylen eingesetzt.

10

Beim Betrieb von Wasserstoff/Brom-Zellen hat sich nun gezeigt, daß auf der Wasserstoffseite Störungen auftreten können, die sich darin äußern, daß die Brennstoffzellenreaktion, oft schon nach kurzer Betriebszeit, nur
15 noch bei geringen Stromdichten, d.h. unterhalb 50 mA/cm^2 , durchgeführt werden kann. Dies ist die Folge einer verminderten katalytischen Aktivität der Wasserstoff-Elektrode. Die Ursache dafür dürfte darin liegen, daß sich während der Elektrolyse an den Berührungs-
20 flächen zwischen der Membran und der H_2 -Elektrode bzw. dem Katalysatormaterial Gasblasen (Wasserstoff) bilden, durch welche die Katalysatorschicht von der Membran abgehoben wird. Diese Teile der Katalysatorschicht stehen dann aber für die elektrochemischen Reaktionen
25 nicht mehr zur Verfügung.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, welches die Herstellung von Elektroden-Membran-Einheiten (für Wasserstoff/Brom-Zellen) erlaubt, die eine
30 feste Bindung zwischen der Katalysatorschicht und der Membran aufweisen.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß pulverförmiges Katalysatormaterial in einer Lösung von Poly-
35 vinylchlorid in einem organischen, mit Wasser misch-

3334330

-4-
-X-

VPA 83 P3312 DE

baren Lösungsmittel suspendiert wird, wobei der Anteil an Polyvinylchlorid zwischen 5 und 15 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Katalysatormaterial, und daß die Suspension auf die Oberfläche der mit Wasser durchfeuchteten Membran aufgebracht wird.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektroden-Membran-Einheiten ist eine feste Haftung der Katalysatorschicht an der Membran gegeben, d.h. die Katalysatorschicht platzt beim Betrieb nicht ab. Somit ergibt sich während des Betriebs der Wasserstoff/Brom-Zellen auch keine Verschlechterung der elektrischen Werte.

- 15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Anteil an Polyvinylchlorid (PVC), wie bereits erwähnt, zwischen 5 und 15 Gew.-%, bezogen auf das Katalysatormaterial. Bei einem geringeren Anteil an PVC besteht die Möglichkeit, daß die Haftung des Katalysatormaterials an der
- 20 Membran beeinträchtigt wird. Ist der PVC-Anteil höher (als 15 Gew.-%), dann leidet der elektrische Kontakt zwischen den Katalysatorteilchen, wodurch der elektrische Widerstand steigt.
- 25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird als Lösungsmittel für das Polyvinylchlorid vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Es können aber auch andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel eingesetzt werden, wie Aceton. Der Gehalt der Lösung an PVC beträgt vorzugsweise
- 30 zwischen 1 und 5 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere zur Herstellung einer Einheit aus der Membran und einer Wasserstoff-Elektrode. Während nämlich der Wasserstoff

35 bei der Elektrolyse gasförmig anfällt, entsteht das

- 5 -

3334330

-4-

VPA 83 P3312 DE

Brom in flüssiger Form. Auf der Bromseite ergeben sich somit nicht unmittelbar die mit einer Gasbildung verbundenen Schwierigkeiten. Als Katalysatormaterial werden deshalb beim erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen Katalysatoren für die Wasserstoff-Elektrode eingesetzt. Dazu dient vorzugsweise mit Platin belegte Kohle; daneben kann beispielsweise aber auch Platinschwarz Verwendung finden. Die Br_2 -Elektrode besteht im übrigen vorzugsweise aus einem Graphitfilz, der gleichzeitig zur Kontaktierung dient. Zur Kontaktierung der H_2 -Elektrode wird im allgemeinen ebenfalls ein Graphitfilz eingesetzt.

Anhand von Ausführungsbeispielen und einer Figur soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

0,25 g eines pulverförmigen Katalysatormaterials in Form von mit Platin belegter Kohle werden mit 0,7 ml einer 3,6 %igen Lösung von PVC in THF solange verrührt, bis eine leicht verstreichbare Masse entsteht. Diese Masse wird dann mittels eines Pinsels in dünner Schicht gleichmäßig auf eine durchfeuchtete Kationenaustauschermembran aus perfluorosulfoiniertem Polytetrafluoräthylen (im Handel unter dem Namen Nafion[®] erhältlich) aufgetragen. Zur guten Durchfeuchtung war die Membran ca. 30 min in Wasser gekocht und anschließend von anhaftenden Wassertropfen befreit worden. Schon während des Aufstreichens der Suspension auf die Membran (Fläche: ca. 26 cm²) zieht die Masse in deren Oberfläche ein. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird die noch feuchte Elektroden-Membran-Einheit in eine Versuchszelle eingebaut.

- 6 -

3334330

VPA 83 P3312 DE

Zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften wurde die Elektroden-Membran-Einheit einem Elektrolyse-Brennstoffzellenbetrieb-Zyklus unterworfen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Figur dargestellt (Abszisse: Stromdichte S ; Ordinate: Zellspannung U): Kurve 1 gilt für die Elektrolyse, Kurve 2 für den Brennstoffzellenbetrieb. Zum Vergleich sind in der Figur auch die entsprechenden Werte (Kurve 3: Elektrolyse; Kurve 4: Brennstoffzellenbetrieb) einer Elektroden-Membran-Einheit wiedergegeben, die nach folgendem Verfahren hergestellt wurde.

Das pulverförmige Katalysatormaterial, d.h. mit Platin belegte Kohle, wird mit einer solchen Menge einer 5 %igen Lösung von Nafion® in Dimethylformamid verrührt, daß eine leicht verstreichbare Masse entsteht. Diese Masse wird dann mit einem Pinsel in einer dünnen Schicht gleichmäßig auf eine unvorbehandelte, d.h. trockene Nafion®-Membran aufgebracht. Anschließend wird die Elektroden-Membran-Einheit kurzzeitig einer Temperatur von ca. 240°C ausgesetzt.

Bei einem Vergleich der entsprechenden Kurven in der Figur zeigt sich folgendes. Bei der Elektrolyse, bei der der Energieaufwand möglichst gering sein soll, liegt beispielsweise bei einer Stromdichte von 240 mA/cm^2 - die bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektroden-Membran-Einheit erforderliche Zellspannung (Kurve 1) um ca. 200 mV niedriger als diejenige der nach dem anderen Verfahren hergestellten Einheit (Kurve 3). Beim Brennstoffzellenbetrieb, bei dem elektrische Energie gewonnen wird und deshalb die Spannung möglichst groß sein soll, ergibt sich ein ähnliches Bild. So liegt hier - beispielsweise bei einer Stromdichte von 180 mA/cm^2 - die Zellspannung beim Einsatz

- 7 -
- 8 -

3334330

VPA 83 P 9312 DE

der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektroden-Membran-Einheit (Kurve 2) um 150 mV über derjenigen der nach dem anderen Verfahren hergestellten Einheit (Kurve 4).

5

In beiden Fällen lag dabei die Betriebstemperatur bei 50°C; der Wasserstoffdruck bei der Brennstoffzellenreaktion betrug jeweils 1,2 bar. Der Platingehalt betrug bei beiden Elektroden-Membran-Einheiten ca. 1,4 mg/cm².

10 Die erfindungsgemäß hergestellte Einheit wurde bei folgenden Bedingungen untersucht: 0,9 M HBr + 1,2 M Br₂ (mit überschüssigem Brom als Bodensatz); die entsprechenden Bedingungen bei der Vergleichseinheit lauteten: 1,2 M HBr + 1,6 M Br₂ (mit überschüssigem Brom).

15

Bei der Untersuchung der beiden genannten Elektroden-Membran-Einheiten wurde ferner folgendes festgestellt. Mit der erfindungsgemäß hergestellten Einheit wird nicht nur eine erhebliche Steigerung der katalytischen Aktivität (der H₂-Elektrode) erreicht, sondern auch ein erheblich verbessertes Zyklenverhalten. Während nämlich bei dieser Einheit auch nach 20 Elektrolyse-Brennstoffzellenbetrieb-Zyklen keine Verschlechterung der elektrischen Werte auftritt, sind bei der Vergleichseinheit 20 die elektrischen Werte schlecht reproduzierbar. Darüber hinaus verringert sich bei dieser Einheit - nach maximal fünf Elektrolyse-Brennstoffzellenbetrieb-Zyklen - die Belastbarkeit beim Brennstoffzellenbetrieb auf technisch uninteressante Werte. Wird andererseits beim erfindungs- 25 gemäßen Verfahren das Polyvinylchlorid beispielsweise durch Polysulfon ersetzt, so ergeben sich ebenfalls keine zufriedenstellenden elektrischen Werte.

4 Patentansprüche
35 1 Figur

- 8 -
- Leerseite -

9. 1/1

Nummer:
Int. Cl. 3:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

33 34 330
H 01 M 4/88
22. September 1983
4. April 1985

